

## PERMANENT MAGNET EXCELLENT IN OXIDATION RESISTANCE AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP63232304

Publication date: 1988-09-28

Inventor: OTSUKI ETSUO; OTSUKA TSUTOMU; SASAKI KINYA;  
FUJIWARA TERUHIKO

Applicant: TOKIN CORP

Classification:

- International: **B22F3/24; C22C38/00; H01F7/02; H01F41/02;**  
**B22F3/24; C22C38/00; H01F7/02; H01F41/02; (IPC1-7):**  
**B22F3/24; C22C38/00; H01F7/02; H01F41/02**

- european:

Application number: JP19870054259 19870311

Priority number(s): JP19860234530 19861003; JP19860099751 19860430

**Report a data error here**

### Abstract of JP63232304

**PURPOSE:** To improve corrosionproof performance, by forming a metallic film, which is produced from a specific material, on a surface of a magnet. **CONSTITUTION:** A metallic film, which is produced from metallic carbonyl  $M(CO)_x$  (where M is one of V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, and Ni, and (x) is a numeral of 2 to 12 which is determined in accordance with a metallic element), is formed on a R2T14B group magnet whose main components are R-Fe-B (where R is a rare earth element containing yttrium, and T is a transition metal, and B is boron.) Namely, in a first process, after the magnet is soaked in a metal carbonyl liquid, it is heated for 1 to 60 min. at 200 deg.C to 800 deg.C in an atmosphere of a reducing or inactive gas and under reduced pressure of vacuum so that the metal carbonyl is decomposed. In a second process, while the magnet is heated at 50 deg.C to 800 deg.C in the atmosphere of the reducing or inactive atmosphere and under the reduced pressure of vacuum, metallic carbonyl vapor is introduced and the metal in the metallic carbonyl is precipitated uniformly on a surface of the magnet by vapor phase decomposition, and heat treatment of 200 deg.C to 800 deg.C is performed for 1 to 60 min. so as to form a metallic film, which is excellent in oxidation-proof performance, on the surface of the magnet. Thus, a permanent magnet with excellent oxidation proof performance can be obtained.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-232304

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>H 01 F 7/02  
B 22 F 3/24  
C 22 C 38/00

識別記号

1 0 2  
3 0 3

庁内整理番号

Z-8525-5E  
Z-7511-4K  
D-6813-4K ※審査請求 未請求

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月28日

発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 耐酸化性に優れた永久磁石とその製造方法

⑯ 特 願 昭62-54259

⑰ 出 願 昭62(1987)3月11日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)4月30日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-99751

㉑ 発 明 者 大 槻 悦 夫 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社内

㉒ 発 明 者 大 塚 努 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社内

㉓ 発 明 者 佐々木 欣也 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社内

㉔ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

㉕ 代 理 人 弁理士 芦田 坦 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐酸化性に優れた永久磁石とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) R-Fe-Bを主成分とする $R_2T_{14}B$ 系磁石(ここで、Rはイットリウムを含む希土類元素、Tは遷移金属、Bはボロンを表す。)の表面に、金属カルボニル $M(CO)_x$ (ここで、MはV、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Niの少なくとも一種、xは金属元素に応じて定まる2~12迄の数値を表す)から生成した金属被膜を形成したことを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

2) 特許請求の範囲第1項記載の耐酸化性に優れた永久磁石において、前記 $R_2T_{14}B$ 系磁石は、磁性結晶粒子と、該磁性結晶粒子の界面を覆う界面層とからなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

3) 特許請求の範囲第2項記載の耐酸化性に優

れた永久磁石において、前記磁性結晶粒子は $R_2T_{14}B$ 系磁性結晶粒子からなり、前記界面層は金属元素又は合金からなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

4) 特許請求の範囲第3項記載の耐酸化性に優れた永久磁石において、前記界面層は、非晶質金属又は非晶質合金から生成されてなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

5) 特許請求の範囲第2項記載の耐酸化性に優れた永久磁石において、前記磁性結晶粒子は $R_2T_{14}B$ 系非晶質合金から生成されてなり、前記界面層は金属元素又は合金からなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

6) 特許請求の範囲第5項記載の耐酸化性に優れた永久磁石において、前記界面層は、非晶質金属又は非晶質合金から生成されてなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石。

7) R-Fe-Bを主成分とする $R_2T_{14}B$ 系磁石(ここで、Rはイットリウムを含む希土類元素、Tは遷移金属、Bはボロンを表す。)を生成する磁石

FP05-0116-
00W0-TD
05.7.12
SEARCH REPORT

生成工程と、該  $R_2T_{14}B$  系磁石の表面に、金属カルボニル  $M(CO)_x$  (ここで、 $M$  は  $V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$  の少なくとも一種、 $x$  は金属元素に応じて定まる 2 ~ 12 迄の数値を表す。) から生成してなる金属被膜を形成する金属被膜形成工程とを有することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

8) 特許請求の範囲第 7 項記載の耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記磁石生成工程は、 $R_2T_{14}B$  系金属間化合物粉末を成形し焼結して、前記  $R_2T_{14}B$  系磁石を生成することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

9) 特許請求の範囲第 7 項記載の耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記磁石生成工程は、 $R_2T_{14}B$  系金属間化合物粉末を成形し熱間加圧成形することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

10) 特許請求の範囲第 8 項又は第 9 項記載の耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記  $R_2T_{14}B$  系金属間化合物粉末は、非結晶質である

14) 特許請求の範囲第 7 項 ~ 第 12 項記載のいずれかの耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記金属被膜形成工程は、前記金属カルボニルの金属成分を気相分解により前記  $R_2T_{14}B$  系磁石に沈着させることにより、前記金属被膜を形成することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

15) 特許請求の範囲第 13 項又は第 14 項記載の耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記金属被膜形成工程は、前記金属被膜形成後に、熱処理を施すことを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は  $Nd_2Fe_{14}B$  系合金で代表される希土類元素  $R$  と遷移金属  $T$  とからなる  $R_2Fe_{14}B$  系金属間化合物磁石の中で特に  $R, Fe, B$  を主成分とする永久磁石に関し、耐酸化性を改善した  $R, Fe, B$  系磁石に関するものである。

ことを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

11) 特許請求の範囲第 8 項 ~ 第 10 項記載のいずれかの耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記  $R_2T_{14}B$  系金属間化合物粉末は、当該  $R_2T_{14}B$  系金属間化合物粉末よりも融点の低い金属元素からなる金属粉末又は合金粉末を混入してなることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

12) 特許請求の範囲第 11 項記載の耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記金属粉末又は合金粉末は、非結晶質であることを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

13) 特許請求の範囲第 7 項 ~ 第 12 項記載のいずれかの耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法において、前記金属被膜形成工程は、前記カルボニル金属の液体に前記  $R_2T_{14}B$  系磁石を浸漬した後熱処理を施すことにより、前記金属カルボニルを分解して前記金属被膜を形成することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法。

#### 〔従来技術〕

$Nd-Fe-B$  で代表される  $R-Fe-B$  系磁石は、従来の希土類永久磁石である  $Sm-Co$  系磁石に比べ高い磁気特性を有する。しかしながら、磁石合金は組織中にきわめて酸化し易い  $Nd-Fe$  合金相を含み、さらに  $R_2Fe_{14}B$  も酸化し易いため、磁気回路などの装置に組込んだ場合、 $Sm-Co$  系に比べて磁石の酸化による特性の劣化およびバラツキが大きい。さらに、磁石から発生した酸化物の飛散による周辺部品への汚染を引き起す。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

従来、これらの腐食性を改善する方法として、特開昭 60-54406 号公報や特開昭 60-6390 号公報等が挙げられる。しかしながら、これらの公報に提案されている耐酸化性皮膜は、皮膜形成工程中で多量の水を使用するため、処理工程中で磁石材料が酸化する欠点がある。

また、防錆表面処理の一般的方法である塗装法を本系合金に適用した場合、塗装磁石の部品化工程や使用時において、僅かな塗装のき裂又ははく

離が生ずると、磁石全体の酸化が短期間に進行してしまい、またたとえ塗膜欠損がない場合でも塗膜の劣化に伴うサビ発生があることなど、多くの問題がある。

また、磁石合金表面に存在する空隙に、水が残留したまま表面被膜が形成され使用時残留水分による酸化に起因する被膜のフクレが発生することにより、耐酸化性が劣化する問題がある。

また、物理的表面処理法（例えば蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法、イオン蒸着法、プラズマ蒸着法等）によつては、工程中は、水処理を含まないため工程中の磁石の酸化はない。しかし、本物理的表面処理法によつて形成した表面被膜は、塗装被膜と同様に下地の磁石と機械的に結合しているにすぎないため、表面処理磁石の部品化工程および使用時に僅かな被膜のき裂または剥離があると、その個所で発生した酸化が被膜/下地界面を通して全体に拡がり易い欠点がある。

また、本物理的表面処理法では、磁石全体に均

一にコーティングすることが困難であり、しかも、その処理設備は、機構上、大量生産に適さないなどの問題を抱えているのが実情である。

そこで、本発明は、上記欠点に鑑み、耐酸化性被膜形成処理中に全く水を使用せず、また金属被膜形成過程または金属被膜形成後熱処理を施すことにより、磁石と金属被膜との間に金属結合を生ぜしめて、被膜の剥離強度を向上せしめ、万が一被膜の一部が欠落しても酸化領域を局部に抑制させることにより、耐食性に優れた永久磁石合金を安価なプロセスで提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、 $R-Fe-B$ を主成分とする $R_2T_{14}B$ 系磁石（ここで、 $R$ はイットリウムを含む希土類元素、 $T$ は遷移金属、 $B$ はホウ素を表す。）の表面に、金属カルボニル $M(CO)_x$ （ここで、 $M$ は $V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$ の少なくとも一種、 $x$ は金属元素に応じて定まる2～12迄の数値を表す。）から生成した金属被膜を形成したことを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石が得られる。

さらに、本発明によれば、 $R-Fe-B$ を主成分とする $R_2T_{14}B$ 系磁石（ここで、 $R$ はイットリウムを含む希土類元素、 $T$ は遷移金属、 $B$ はホウ素を表す。）を生成する磁石生成工程と、該 $R_2T_{14}B$ 系磁石の表面に、金属カルボニル $M(CO)_x$ （ここで、 $M$ は $V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$ の少なくとも一種、 $x$ は金属元素に応じて定まる2～12迄の数値を表す。）から生成してなる金属被膜を形成する金属被膜形成工程とを有することを特徴とする耐酸化性に優れた永久磁石の製造方法が得られる。

ここで、金属被膜形成工程は、トリクレン等を用いて、磁石の脱脂、洗浄を行った後、第1法として、磁石を金属カルボニル液体に浸漬（ディップ）後、還元性または不活性ガス雰囲気および真空減圧下で200～800℃で1～60分間加熱し、金属カルボニルを分解すること、第2法として、還元性または不活性ガス雰囲気および真空減圧下にて磁石を50～800℃に加熱しながら金属カルボニル蒸気を導入し、金属カルボニルの金属を気相分解により、磁石表面に均一に析出させ、好

ましくは、200～800℃1～60分間熱処理を施すことにより耐酸化性に優れた金属被膜を磁石表面に形成するものである。

この金属被覆では、前処理を含めた成膜工程中に水を全く使用しないため、メッキ、化成処理などと比較して処理工程での磁石合金の酸化の恐れがなく、また金属被膜形成後熱処理を加えることにより下地に強く結合した耐酸化性に優れた永久磁石が得られる。

なお、金属カルボニル被覆温度および熱処理温度を50～800℃としたのは、50℃以下では、金属カルボニルが完全に分解して磁石表面に金属被膜が形成されないからであり、また、当初、200℃以下（不活性ガス圧760mmHg）では、金属カルボニルが完全に分解して磁石表面に被膜が形成されなかったが、その後、実験を重ねた結果、不活性ガス圧力を減圧させていったところ、20mmHgでは、50℃の熱処理温度でも被膜が形成された。一方、金属被膜と磁石との金属結合を得るには高温程容易であるが、800℃以上では、界面反応が激しく、短時間で被膜が失われ表面処理の効果が消失することによる。

本発明は、 $R_2T_{14}B$ 系磁石を生成する磁石生成工程と、金属カルボニルの分解または気相分解析出を行う金属被膜工程と熱処理工程とにより金属被膜形成を行うきわめて簡単な工程からなり、物理的被膜形成法に比べてきわめて簡素な設備で大量処理が可能であることも特徴のひとつである。

また、本発明に好適な金属元素は金属カルボニルを形成しうるV、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Niであり、またこれらの多層被覆でもよい。

また、被膜厚は、コスト、寸法精度、耐食性の点から2～20  $\mu m$ が好ましい。

尚、金属被膜に被われる $R_2T_{14}B$ 系磁石は、①結晶質な $R_2T_{14}B$ 系磁性粒子のみからなる磁石、② $R_2T_{14}B$ 系磁性粒子の界面を界面層で被覆したもの、③同様の磁性粒子の界面を非晶質な界面層で被覆したもの、④磁性粒子が非晶質であるもの、⑤非晶質な磁性粒子を非晶質な界面層で被覆したもの等のタイプの磁石体であって、焼結又は熱間加圧成形（押し出し成形、熱間静水圧プレス等）により生成されたものである。

を施し、Ni皮膜を得た。この生成した膜の膜厚を測定したところ、最小で2  $\mu m$ 最大で10  $\mu m$ であった。このNiで被覆された試片及び比較のため無処理試片の磁石特性、および72時間5%塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）の結果を第1表、第2表に示す。

第1表

処理膜	膜厚/ $\mu m$	磁 気 特 性		
		$B_r/KG$	$(BH)_{max}(MGOe)$	$iH_c(KOe)$
無処理	—	13.0	40	102
Ni	2～10 $\mu m$	13.0	40	10.0

第2表

処 理 膜	試 料 の 外 観
無 処 理	全面に多量の赤錆発生
Ni	酸化せず

以上、第1表および第2表で示したように本発

## 〔実施例〕

本発明の実施例について説明する。

## ＜実施例1＞

純度95%以上のNd、電解鉄、フェロボロンを所定量秤量し、アルゴン雰囲気中高周波加熱により溶解して鋳込み、Fe-34wt%Nd-1.1wt%B合金のインゴットを得た。次に、このインゴットを粗粉碎し、ボールミルによる湿式粉碎で平均粒径3  $\mu m$ の微粉末を得た。この粉末を20 kOeの磁界中、1 ton/ $cm^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を1050～1100℃、2時間真空焼結後、炉冷して焼結体を得、この焼結体を500～600℃で1時間熱処理した後急冷した。上記の方法で得た永久磁石から10 mm×10 mm×10 mmの寸法に試験片を切り出した。

上記試験片をトリクレン脱脂後、金属カルボニル液であるNi(CO)<sub>4</sub>液にディップし、不活性ガス中、200℃で30分加熱し、カルボニルを分解させた。

さらに、不活性ガス中600℃で20分熱処理

明による表面被覆した永久磁石は、磁石特性に影響を及ぼさず、さらに耐酸化性に優れていることがわかる。

## ＜実施例2＞

実施例1と同様にして得られた試験片を、トリクレン脱脂乾燥後還元性又は不活性ガス雰囲気中または真空減圧下に設置したバレルに入れ、50～200℃に加熱し、Ni(CO)<sub>4</sub>を気体状態で導入して、気相分解し、分解した金属を試片表面に沈着させた。この場合、バレルを回転することにより試験片全面にNiを被覆した。この生成した皮膜の膜厚を測定したところ、5～15  $\mu m$ であった。さらに、試験片の一部を不活性ガス雰囲気中600℃20分間加熱処理した。尚、ここで、皮膜生成における不活性ガス圧力と加熱処理との関係を第11表に掲げる。

以下余白

第 1 表

不活性ガス圧力	温 度	付着Ni 膜厚
760 mmHg	200℃	5~15 $\mu$ m
300 "	120 "	4~15 "
20 "	50 "	8~13 "

※ 加熱時間: 30 min

このNiで被覆された試片, Ni被覆後熱処理した試片および比較のための無処理試片の磁気特性, および72時間5%塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)の結果およびゴバン目テスト結果を第3表, 第4表に示した。

第 3 表

処理法	膜厚 $\mu$ m	磁 気 特 性		
		Br/KG	(BH) <sub>max</sub> /MGOe	Hc/kOe
無処理	—	12.9	39	9.8
Ni被覆	5~15 $\mu$ m	13.0	40	10.0
Ni被覆+熱処理	5~15 $\mu$ m	12.9	39	10.2

雰囲気中液体急冷を行い超急冷薄帯を得た。これらの薄帯はX線回折により非晶質(アモルファス)状態にあることが確認されたので, アモルファス薄帯と称する。

A) Fe-27wt%Nd-1wt%B結晶質粉末とFe-60wt%Nd-1wt%Bアモルファス薄帯とを用い, Fe-34wt%Nd-1wt%Bの組成に秤量配合後, ボールミルにて混合粉碎して平均粒径3  $\mu$ mの微粉末混合体を得た。この粉末混合体を20 kOeの磁界中, 1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。得られた成形体を1050~1100℃2時間真空焼結後炉冷した。焼結体を500~600℃1時間熱処理した後急冷した。上記の方法で得られた永久磁石から10 mm×10 mm×5 mmの寸法に切り出し試片Aとした。

B) Fe-27wt%Nd-1wt%Bアモルファス薄帯およびFe-60wt%Nd-1wt%Bアモルファス薄帯を, Fe-34wt%Nd-1wt%Bの組成に秤量配合後, 上記と同一の方法で永久磁石体を得た。それより10 mm×10 mm×5 mmの寸法に切り出し試片Bとした。

C) Fe-27wt%Nd-1wt%B結晶質粉末に, 体積百

第 4 表

処 理 法	塩水噴霧試片外観	ゴバン目テスト
無 処 理	全面に赤錆発生	—
Ni被覆	酸化せず	1/100
Ni被覆+熱処理	酸化せず	0/100

以上, 第3表, 第4表に示した通り, カルボニル分解による金属Ni被覆法にても, 磁石特性の低下はなく, すぐれた耐食性を得ることができる。更に, 密着強度は被覆状態でも十分であるが, 熱処理を加えることにより更に向上する。

### <実施例3>

純度95%以上のNd, 電解鉄, フェロボロンを規定量秤量配合し, アルゴン雰囲気中高周波加熱により溶解鋳込を行い, Fe-27wt%Nd-1wt%B, Fe-60wt%Nd-1wt%B合金のインゴットを得た。

これらのインゴットを粗粉碎して-80メッシュの粗粉末を得た。これを結晶質粉末と称する。

一方, 上述のインゴットをそれぞれ, アルゴン

分率で10%となるよう金属粉末であるZn粉末を配合し, ボールミルにて混合粉碎し, 平均粒径約3  $\mu$ mの混合粉末を得た。この混合粉末を20 kOeの磁界中1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。成形体を真空中, 600℃, 15分間1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で熱間成形した。成形体より10 mm×10 mm×5 mmの寸法に切り出し試片Cとした。

D) Fe-25wt%Nd-1wt%Bアモルファス薄帯に体積百分率10%となるよう金属粉末であるZn粉末を配合し, ボールミルにて混合粉碎し平均粒径3  $\mu$ mの混合粉末を得た。この混合粉末を20 kOeの磁界中1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

成形体を真空中, 600℃, 15分間, 1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で熱間成形した。成形体より10 mm×10 mm×5 mmの寸法に切り出し試片Dとした。

次に, 試片A~Dをトリクレン脱脂後, 常温にて金属スルボニル液であるNi(CO)<sub>4</sub>液にディップし, Arガス中200℃30分加熱し, ニッケルカルボニルを分解させた。

さらに, Arガス雰囲気中, 600℃, 20分熱

処理を施し、Ni被覆をした試片を得た。この被覆層の厚さを測定したところ、最小で3 $\mu$ m最大で10 $\mu$ mであった。

Niで被覆した試片および比較のため無処理試片の磁石特性および72時間5%塩水噴霧試験(JIS-Z-2371)結果を第5表、第6表に示す。

第5表

試片	処理膜	膜厚/ $\mu$ m	磁 気 特 性		
			Br/KG	(BH) <sub>max</sub> /MGOe	iHc/kOe
A	無処理	—	13.9	45	11.5
	Ni	3~10	14.0	46	11.3
B	無処理	—	9.5	21	12.0
	Ni	3~10	9.4	91	12.2
C	無処理	—	13.0	39	10.0
	Ni	3~10	13.0	40	10.5
D	無処理	—	9.0	19	13.0
	Ni	3~10	9.1	19	12.0

以下余白

## &lt;実施例4&gt;

実施例3の試料作製と同一の方法で得た試片AおよびCをトリクレン脱脂・乾燥後、1 torr以下の減圧下に設置したパレルに入れ、200℃に加熱しながら、Ni(CO)<sub>4</sub>を導入し、試片に気相分解Niを析出せしめた。この場合、パレルを回転させることにより、試片全面にNiを被覆した。この生成皮膜の厚さは5~10 $\mu$ mであった。さらに、一部の試片をAr雰囲気中600℃20分間熱処理を施した。

Niで被覆した試片、Ni被覆後熱処理を加えた試片、および比較のための無処理試片の磁気特性、72時間5%塩水噴霧試験結果およびゴバン目テスト結果を第7表、第8表に示した。

以下余白

第6表

試片	表面処理	試料の外観
A	無	腐食激しく、表面から0.5~1mmの深さまで錆侵入、欠落個所多数
	有	サビ発生せず
B	無	腐食激しく、表面から0.5~1mmの深さまでサビ、凸凹発生
	有	サビ発生せず
C	無	赤サビ発生
	有	サビ発生せず
D	無	赤サビ発生
	有	サビ発生せず

以上、第5表、第6表に示したように、本発明により表面被覆した永久磁石合金は、被覆による磁石特性の劣化はなく、かつ耐食性に優れていることがわかる。

第7表

試片	処 理 法	膜厚/ $\mu$ m	磁 気 特 性		
			Br/KG	(BH) <sub>max</sub> /MGOe	iHc/KOe
A	無 処 理	—	14.0	46	11.0
	Ni 被 覆	5~15	13.9	45	11.5
	Ni被覆+熱処理	5~15	14.0	46	11.0
C	無 処 理	—	12.9	39	10.0
	Ni 被 覆	5~15	13.0	40	9.8
	Ni被覆+熱処理	5~15	12.9	39	10.2

第8表

試片	処 理 法	塩水噴霧試験片外観	ゴバン目テスト
A	無 処 理	腐食激しく、表面から0.5~1mmの深さまでサビ侵入、欠落個所多数	—
	Ni 被 覆	サビ発生せず	2/100
	Ni被覆+熱処理	同 上	0/100
C	無 処 理	赤サビ発生	—
	Ni 被 覆	サビ発生せず	1/100
	Ni被覆+熱処理	同 上	0/100

以上、第7表、第8表に示した通り、カーボニル気相分解によるNi被覆法にても、磁石特性の低下はなく、その上優れた耐食性を得ることができる。さらに、皮膜の密着強度は被覆処理状態でも十分であるが、熱処理を加えることにより向上する。尚、試料B、Dにても同様な効果が期待できることは実施例3より明白である。

#### <実施例5>

実施例1と同様方法によりV、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Coを被覆した。その試片の72時間5%塩水噴霧試験結果を第9表に示した。

第9表

金属	皮 膜		試 片 外 観
	膜厚/ $\mu\text{m}$		
V	2~10		赤サビ発生せず
Cr	5~15		同上
Mo	2~7		同上
W	2~10		同上
Mn	2~7		同上
Fe	5~15		Fe皮膜の赤サビ発生、しかし下地健全
Co	5~15		赤サビ発生せず

第10表

試片	皮 膜		試 片 外 観
	金属	膜厚/ $\mu\text{m}$	
A	V	2~8	赤サビ発生せず
	Cr	7~15	同 上
	Mo	5~10	同 上
	W	5~10	同 上
	Mn	2~10	同 上
	Co	5~10	同 上
	Fe	5~10	赤サビ発生するも磁石健全
B	V	2~8	赤サビ発生せず
	Cr	7~16	同 上
	Mo	5~10	同 上
	W	5~10	同 上
	Mn	2~10	同 上
	Co	5~10	同 上
	Fe	5~10	赤サビ発生するも磁石健全

以上、第10表に示したように、金属カルボニルの分析により形成される金属皮膜はすぐれた耐

以上、第9表に示したように、カルボニル金属分解による金属皮膜はすぐれた耐食性を磁石合金に付与することがわかる。

#### <実施例6>

実施3試料作製に従って試片A、Cを作製し、実施例3と同様の方法によりV、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Coを被覆した。それらの試片を72時間5%塩水噴霧試験を行い、その結果を第10表に示す。

以下余白

食性を磁石合金に付与することがわかる。

以上の実施例は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -NdFeBおよび $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Zn系磁石について述べたが、実質上等質な $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 系磁石についても同様の効果が期待できることは明白である。

#### 〔発明の効果〕

本発明について、以上詳細に説明した。それによれば、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 系永久磁石合金の表面に金属カルボニルを被覆後熱分解して金属皮膜を形成する方法および磁石合金表面に金属カルボニルの気相解析出により金属皮膜を形成し、必要であるなら更に熱処理を加えることにより、優れた耐食性永久磁石が安価な方法で得られ、工業上非常に有益である。

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保





第 1 頁の続き

⑨Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

H 01 F 41/02

G-8323-5E

優先権主張

⑩昭 61(1986)10月 3 日⑩日本(J P)⑩特願 昭 61-234530

⑦発 明 者

藤 原

照 彦

宮城県仙台市郡山 6 丁目 7 番 1 号 東北金属工業株式会社  
内